

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 200325100

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

固体氧化物燃料电池镓酸镧基电解质的研究

Study of Solid Oxide Fuel Cell Electrolytes Based on Lanthanum
Gallate

吴玲丽

指导教师姓名: 王世忠 副教授

专 业 名 称: 物理化学

论文提交日期: 2006 年 5 月

论文答辩时间: 2006 年 6 月

学位授予日期: 2006 年 月

答辩委员会主席: 廖代伟 教授

评 阅 人: 陈胜利 教授

胡吉明 副教授

2006 年 5 月

Study of Solid Oxide Fuel Cell Electrolytes Based on Lanthanum Gallate



A Thesis

Submitted to the Graduate School of Xiamen University
for the Degree of
Master of Science

By

Wu Ling-li

Directed by

Associate Professor Wang Shi-zhong

Department of Chemistry, Xiamen University

Xiamen, Fujian, P.R.China

May 2006

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

- 1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。
- 2、不保密（ ）。

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

摘要

Sr、Mg 双掺杂的镓酸镧具有高氧离子电导率、高氧离子迁移数与较好的稳定性，是目前研究广泛的中温固体氧化物燃料电池(ITSOFC)电解质材料。本文采用交流阻抗和 Hebb-Wagner 极化法研究了氧化铝掺杂的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 和钴掺杂的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 材料的电导特性，利用热重分析法考察了钴掺杂的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 中钴离子的价态以及氧空位浓度随氧分压的变化，并用电势法测定了系列镓酸镧材料的平均氧离子迁移数。

系统研究了氧化铝掺杂的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 的电导特性。发现其总电导率与氧分压无关，并随着氧化铝含量的增加略有减小，但含 2 mol % 氧化铝样品在 1073 K 的总电导率仍达到 $0.09 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。氧化铝含量的增加显著降低了低氧分压区自由电子电导率，而对高氧分压区的电子空穴电导率无显著影响，但在 ITSOC 操作条件下氧离子迁移数均高于 0.99。综合电导以及强度测试结果，可以认为在 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 中掺杂少量的氧化铝是可行的提高强度的方法。

详细研究了钴掺杂的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 材料的电导特性。钴含量的增加引起材料电子电导率的增加，并且电子空穴电导率的氧分压级数随着钴含量的增加而减小，表明钴掺杂引起材料中空穴载流子产生机制的改变。氧离子电导率随钴含量的增加而增加，其中 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 的电导率与氧分压无关，而含钴样品的氧离子电导率在高氧分压区随着氧分压的减小而明显增加。首次利用热重技术测定了钴掺杂的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 系列材料在 1073 K 下材料氧空位浓度以及钴的价态随氧分压的变化，阐明了钴掺杂引起 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 电子电导率以及氧离子电导率性质变化的原因。

利用多种校正的电动势法测试了系列钴掺杂的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 材料的氧离子迁移数。钴的掺杂引起 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 氧离子迁移数的减小。另外，电极极化电阻显著影响测试结果的准确性，使用 Pt 电极时，必须采用校正的电动势法测试氧离子迁移数。

关键词： 镓酸镧；电导率；氧离子迁移数

Abstract

Lanthanum gallate doped with Sr and Mg exhibits high oxygen ion conductivity, high oxygen ion transference number and good stability. There are growing interests in study this kind of promising electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells (ITSOFCs). In this study, four-probe impedance spectrometry and Hebb-Wagner polarization were applied to study the electrical conductivities of series Al_2O_3 doped $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and Co doped $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte. The change in average valence number of Co and oxygen vacancy concentration with oxygen partial pressure in Co doped $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ were estimated by thermo-gravity analysis. The oxygen ion transference numbers of Co doped $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ samples were measured using the e.m.f. method.

The electrical conductivities of alumina dispersed $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ were studied in detail. The results demonstrated that the total electrical conductivities in the samples, which showed no obvious dependency on oxygen partial pressure, decreased with the increase in the concentration of Al_2O_3 . However, the electrical conductivity of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ doped with 2 mol % Al_2O_3 was still as high as $0.09 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 1073 K. The hole conductivity showed no strong dependency on the amount of alumina in the sample, while the electron conductivity decreased with increasing amount of alumina monotonously. The oxygen ion transference numbers of the samples were all higher than 0.99. Taking the electrical conductivity and mechanical strength into consideration, it can be concluded that it could be an acceptable method to improve the mechanical strength of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ by doping small amount of Al_2O_3 .

Electrical conductivities of Co doped $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ samples were studied in detail. The results showed that the electronic conductivity of Co doped $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ increased with increasing amount of Co. Further, the P_{O_2} dependencies of hole conduction decreased with increasing amount of Co in the sample, illustrating that the mechanism of electron hole generation could be changed

after the addition of Co. The oxygen ion conductivity of the samples increased with increasing amount of cobalt. Further, the oxygen ion conductivity of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ had no dependency on oxygen partial pressure. However, the oxygen ion conductivities of Co doped $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ samples increased obviously with the decrease in oxygen partial pressure especially under high oxygen partial pressures. The change in oxygen vacancy concentration and average valence number of Co with oxygen partial pressure for Co doped $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ were estimated by thermo-gravity analysis for the first time, which unveiled the reason leading to the change in the properties of electronic and oxygen ion conductivities of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ after the addition of Co.

Multiple modified e.m.f. techniques were applied to measure the oxygen ion transference number of series cobalt doped $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ samples. The oxygen ion transference number of Co doped $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ decreased with increasing amount of cobalt. Further, the electrode polarization resistance had strong effect on the accuracy of the measurement. As a result, the modified e.m.f method must be applied to measure the oxygen ion transference number while using Pt as the electrodes.

Key words: Lanthanum Gallate; Electrical Conductivity; Oxygen Ion Transference Number

目 录

| | |
|------------------------------------|--------|
| 中文摘要..... | I |
| 英文摘要..... | II |
| 第一章 前言 | 1 |
| 1.1 固体氧化物燃料电池(SOFC)概述 | 1 |
| 1.1.1 SOFC 的特点..... | 1 |
| 1.1.2 SOFC 的工作原理..... | 2 |
| 1.2 SOFC 电解质 | 5 |
| 1.2.1 高温电解质..... | 6 |
| 1.2.2 中、低温电解质..... | 7 |
| 1.3 电化学研究方法 | 13 |
| 1.3.1 交流阻抗法..... | 14 |
| 1.3.2 Hebb-Wagner 极化法..... | 14 |
| 1.3.3 电动势法..... | 17 |
| 1.4 本文的目的和设想 | 21 |
| 参考文献 | 23 |
| 第二章 实验部分 | 32 |
| 2.1 实验仪器与药品 | 32 |
| 2.1.1 实验仪器..... | 32 |
| 2.1.2 实验药品..... | 32 |
| 2.2 电解质材料的制备 | 33 |
| 2.3 电解质材料的表征方法 | 33 |
| 2.3.1 物相研究与表征..... | 33 |
| 2.3.2 电化学测试..... | 34 |
| 2.4 实验体系的验证 | 37 |

| | |
|---|-----------|
| 2.4.1 密封温度的影响..... | 37 |
| 2.4.2 电解质表面空白面积的影响..... | 38 |
| 参考文献..... | 41 |
| 第三章 Al_2O_3 掺杂的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 电导特性的研究... | 42 |
| 3.1 物相分析..... | 42 |
| 3.2 密度测试..... | 43 |
| 3.3 机械强度..... | 43 |
| 3.4 总电导率..... | 43 |
| 3.5 电子电导率..... | 46 |
| 3.6 氧离子电导率..... | 54 |
| 3.7 本章小结..... | 57 |
| 参考文献..... | 59 |
| 第四章 Co 掺杂的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 电导特性的研究..... | 60 |
| 4.1 物相分析..... | 60 |
| 4.2 密度测试..... | 61 |
| 4.3 总电导率..... | 61 |
| 4.4 电子电导率..... | 66 |
| 4.5 氧离子电导率..... | 73 |
| 4.6 利用热重法测定钴离子的价态变化..... | 76 |
| 4.7 讨论..... | 79 |
| 4.8 本章小结..... | 82 |
| 参考文献..... | 83 |
| 第五章 电动势法测量氧离子迁移数..... | 84 |
| 5.1 传统的电动势法..... | 84 |
| 5.2 Gorelov 校正法..... | 86 |

| | |
|-------------------|-----|
| 5.3 Liu 校正法..... | 88 |
| 5.4 Wagner 法..... | 92 |
| 5.5 讨论..... | 93 |
| 5.6 本章小结..... | 95 |
| 参考文献..... | 97 |
| 结论..... | 98 |
| 攻读硕士期间发表的论文..... | 100 |
| 致谢..... | 101 |

TABLE OF CONTENTS

| | |
|---|--------|
| Abstract in Chinese | I |
| Abstract in English | II |
| Chapter 1 Introduction | 1 |
| 1.1 Introduction of Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) | 1 |
| 1.1.1 Characteristics..... | 1 |
| 1.1.2 Working principle..... | 2 |
| 1.2 Electrolyte materials of SOFC | 5 |
| 1.2.1 High temperature electrolyte materials..... | 6 |
| 1.2.2 Intermediate and low temperature electrolyte materials..... | 7 |
| 1.3 Electrochemical Techniques | 13 |
| 1.3.1 Impedance spectroscopy..... | 14 |
| 1.3.2 Hebb-Wagner polarization method..... | 14 |
| 1.3.2 The e.m.f. method..... | 17 |
| 1.4 Objectives | 21 |
| References | 23 |
| Chapter 2 Experimental | 32 |
| 2.1 Apparatus and materials | 32 |
| 2.1.1 Apparatus..... | 32 |
| 2.1.2 Materials..... | 33 |
| 2.2 Preparation of electrolyte materials | 33 |
| 2.3 Characterization techniques | 33 |
| 2.3.1 Phase analysis..... | 33 |
| 2.3.2 Electrochemical techniques..... | 34 |
| 2.4 Verification of experimental conditions | 37 |
| 2.4.1 Sealing temperature..... | 37 |

| | |
|--|-----------|
| 2.4.2 Blank electrolyte area..... | 38 |
| References..... | 41 |
| Chapter 3 Electrical conductivity of Al_2O_3 doped | 42 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$..... | 42 |
| 3.1 Phase study..... | 42 |
| 3.2 Density..... | 43 |
| 3.3 Mechanical strength..... | 43 |
| 3.4 Total electrical conductivity..... | 43 |
| 3.5 Electronic conductivity..... | 46 |
| 3.6 Oxygen ion conductivity..... | 54 |
| 3.7 Summary..... | 57 |
| References..... | 59 |
| Chapter 4 Electrical conductivity of Co doped | 60 |
| $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$..... | 60 |
| 4.1 Phase study..... | 60 |
| 4.2 Density..... | 61 |
| 4.3 Total electrical conductivity..... | 61 |
| 4.4 Electronic conductivity..... | 66 |
| 4.5 Oxygen ion conductivity..... | 73 |
| 4.6 The change in average valence number of Co studied by TGA... | 76 |
| 4.7 Discussion..... | 79 |
| 4.8 Summary..... | 82 |
| References..... | 83 |
| Chapter 5 Oxygen ion transference number studied by various | 84 |
| method..... | 84 |
| 5.1 The e.m.f. method..... | 84 |

| | |
|---|---------------|
| 5.2 Gorelov's modification..... | 86 |
| 5.3 Liu's modification..... | 88 |
| 5.4 Wagner method..... | 92 |
| 5.5 Discussion..... | 93 |
| 5.6 Summary..... | 95 |
| References..... | 97 |
| Conclusion..... | 98 |
| Publications list during M.S. study..... | 100 |
| Acknowledgements..... | 101 |

第一章 前言

燃料电池(Fuel cell)是一种将化学反应的化学能直接转换为电能的电能生产装置^[1-2]。它与传统意义上的电池(Battery)有明显的不同：传统的电池利用储存于电池内部的化学物质发生反应产生电能，是一种储能装置；而燃料电池通过外界提供的燃料和氧化剂在电极上的电化学反应连续得到电能，是一种化学能-电能转化装置。

根据电解质性质的不同通常将燃料电池划分为五大类：碱性燃料电池(Alkaline Fuel Cell, 简称 AFC)、磷酸燃料电池(Phosphorous Acid Fuel cell, 简称 PAFC)、熔融碳酸盐燃料电池(Molten Carbonate Fuel Cell, 简称 MCFC)、固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell, 简称 SOFC)及质子交换膜燃料电池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, 简称 PEMFC)。

1.1 固体氧化物燃料电池(SOFC)概述

固体氧化物燃料电池是20世纪80年代迅速发展起来的具有全固体结构的第四代燃料电池^[1-2]。与其它燃料电池不同，SOFC采用固体氧化物氧离子导体作为电解质，电解质起传递氧离子以及分离空气与燃料的双重作用。电解质中氧离子的传输通常依靠氧空位的移动来实现，其电导率在低温下较低，随着温度的提高电解质的电导率显著增加，因此SOFC需要在较高的温度下工作。

1.1.1 SOFC 的特点

SOFC采用固体氧离子导体作为电解质，因此它除了具备其它燃料电池共有的高效、环保等优点外，还具备以下的优点^[3-6]：

(1) 全固体组件，结构紧凑。由于电池部件均为固体，故可以制成很薄的层状结构，并实现模块化组装。

(2) 稳定的电解质。固体氧化物电解质一般比较稳定，可有效避免使用液态电解质所带来的腐蚀和电解液流失等问题，可望实现长寿命运行。

(3) 高温运行，高效低成本。SOFC的操作温度高，一般在873-1273 K。高

温下电极反应活性高，所以不需要使用贵金属催化剂，从而降低了电池成本，同时可以实现电池内部的燃料重整，使电池系统简化。

(4) 燃料多样化。SOFC 不仅可以使⽤氢气，还可以使⽤天然气、乙醇、二甲醚、水煤气等作为燃料，因此它在天然气发电、洁净煤发电⽅⾯具有极⼤的优势。

(5) 高温操作，抗毒性较强。SOFC 由于高温运行，其耐⽤硫化物的能⼒明显⾼于其它燃料电池。

(6) 余热可再利⽤。SOFC 具有⾼质量的高温余热，可以驱动涡轮机发电，同时可实现热-电联供，⼤⼤提⾼燃料的综合利⽤率，其综合效率可望达到 80 % 以上。

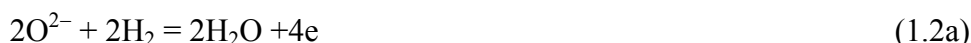
SOFC 的显著优点使其可以⼴泛应⽤于⼤型电站、热电联供中⼩型电站、移动电源、汽车辅助电源等，被称为 21 世纪的绿色能源^[7-11]。我国煤炭资源丰富，⼜是燃煤⼤国，⼤⼒开发固体氧化物燃料电池，对提⾼⼀次能源利⽤效率，发展洁净煤发电技术，具有特别重要的意义。

1.1.2 SOFC 的工作原理

SOFC 的工作原理^[12-13]如图 1-1 所示，电池核⼼部分由电解质、阴极、阳极组成。SOFC 采⽤固体氧化物为电解质，它在⾼温下不仅具有传递 O^{2-} 的功能，⽽且起到隔离氧化剂(如空气、氧⽓)和燃料的作⽤。在阴极(空气电极)上，氧分子得到外电路提供的电⼦被还原成氧离子：



氧离子在电场的作⽤下，通过电解质中的氧空位定向迁移到阳极(燃料电极)⼀侧与燃料 H_2 或 CH_4 等发⽣氧化反应，生成 CO_2 和 H_2O ，并释放出电⼦进⼊外电路，产⽣直流电。根据燃料的不同，阳极上的氧化反应可以表示为：



电池的总反应是：



理论上，燃料电池消耗的化学能与产生的电能的关系可用式(1.4)表示：

$$\Delta G = -n F E_{th} \quad (1.4)$$

其中 ΔG 为反应的 Gibbs 自由能变化， n 为单位反应的电子转移数， F 为法拉第常数， E_{th} 为可逆电压。

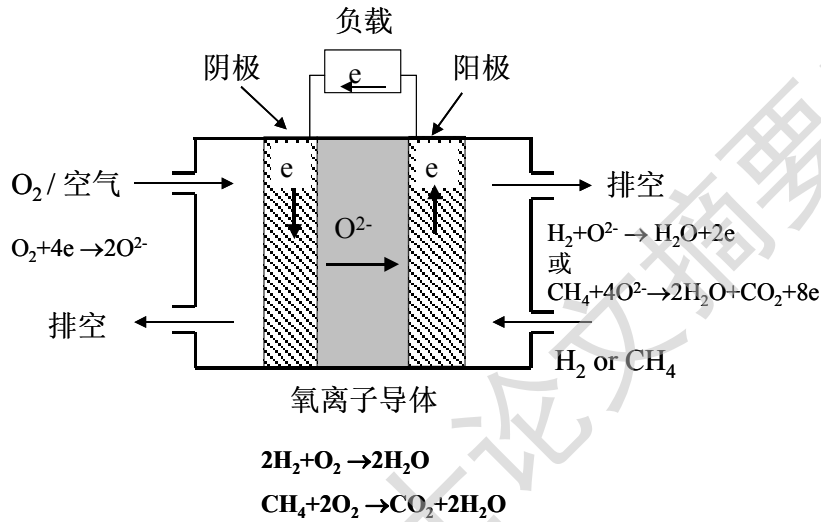


Fig.1-1 Schematic principle of an SOFC single cell

燃料电池的理论最大效率 EFF_{max} 为：

$$EFF_{max} = \Delta G / \Delta H \quad (1.5)$$

ΔH 为反应的焓变。当 $|\Delta G| > |\Delta H|$ 时，电池将吸收外界的能量转换为电能，使理论效率大于 1。电池的实际效率 EFF 为：

$$EFF = EFF_{max} E_{cell} / E_{th} I / I_m \varepsilon \quad (1.6)$$

E_{cell} 为电池的实际工作电压， I 为实际电流， I_m 为根据反应物消耗得到的理论电流值， ε 为体系运行时的热损失及其它损失所引入的综合效率。

对于以氧离子迁移数为 1 的氧离子导体为电解质的体系，电池的实际工作电压由电池的欧姆电阻、电流及电极的极化过电位决定(式 1.7)：

$$E_{cell} = E_{th} - I R - \eta_a - \eta_c \quad (1.7)$$

R 为电池的欧姆电阻， η_a 、 η_c 分别为阳极、阴极过电位。电池的欧姆电阻主要由电解质电阻、电极及连接材料的电阻和电极/电解质界面欧姆电阻组成，其中电解质电阻通常远大于其它部分的电阻。SOFC 在高温工作条件下，极化过电位通常较小，电池工作电压小于可逆电压的主要原因为电池欧姆电阻引起的欧姆

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库